

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

AN 1986-209537 [32] WPINDEX

DNC C1986-090247

TI N-alkyl 2-thienyl-ketone preparation - by reacting thiophene and n-alkyl carboxylic anhydride using perchloric acid catalyst.

DC E13

PA (KANA-N) KANAGAWA-KEN

CYC 1

PI JP 61143374 A 19860701 (198632)* 3 <--

JP 02047994 B 19901023 (199046)

ADT JP 61143374 A JP 1984-267134 19841217; JP 02047994 B JP 1984-267134 19841217

PRAI JP 1984-267134 19841217

IC C07B061-00; C07D333-22

AB JP 61143374 A UPAB: 19930922

n-Alkyl-2-thienylketone of formula (I) is prepared by reacting thiophene and an n-alkylcarboxylic anhydride of formula (II) using perchloric acid as a catalyst. In the formulae R is 2-7C (4-7C) straight chain alkyl.

The reaction may be carried out in an organic solvent such as benzene or ether, but is performed pref. in the absence of solvent. The reaction is conducted usually at room temperature or a slightly higher temperature

No heating

or cooling is required. (II) is used pref. in an equimolar amount to thiophene.

USE - This process enables (I) to be prepared at ordinary temperature

and

with a high yield. (I) can be used as an intermediate or raw material for preparation of various useful cpds. such as a liquid crystal substance.

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: E07-B01; N04-D

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-143374

⑤ Int. Cl. *

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)7月1日

C 07 D 333/22

8214-4C

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 n-アルキル2-チエニルケトンの製造法

⑮ 特 願 昭59-267134

⑯ 出 願 昭59(1984)12月17日

⑰ 発 明 者 里 中 初 横浜市西区伊勢町3丁目133番地

⑱ 出 願 人 神 奈 川 県

⑲ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

明 細 書

1. 発明の名称

n-アルキル2-チエニルケトンの製造法

2. 特許請求の範囲

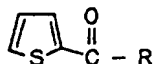
チオフェンと、

一般式 $(RCO)_2O$

(式中、Rは炭素原子数2～7の直鎖アルキル基を示す)

で表わされる無水n-アルキルカルボン酸とを、
触媒として過塩素酸を用いて反応させ、

一般式



(式中、Rは前記と同一意味)

で表わされる化合物を得ることを特徴とするn-
アルキル2-チエニルケトンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は電気的表示材料として用いられる液晶物質をはじめ各種の有用な化合物の製造原料又は製造中間体として使用されるn-アルキル2-

エニルケトンの製造法に関する。

〔発明の従来技術〕

n-アルキル2-チエニルケトンの製造法としては触媒として無水塩化第二錫を使用してチオフェンとn-アルキルカルボン酸塩化物を反応させる方法(G. M. Badger, H. J. Rodda, and W. H. F. Sasse, J. C. S., 1954, 4162)が知られている。

しかしこの方法は発煙性の無水塩化第二錫や毒性の高いベンゼンを使用しなければならないという欠点がある。

一方、チオフェンと無水酢酸を攪拌しながら少量の過塩素酸を滴下してメチル2-チエニルケトンを製造する方法が知られている[G. N. Dorofeenko, Zhur, Vsesoyuz. Khim. Obshchestvaim, D. I. Mendeleeva 5,354 (1960); Chem. Abstr., 54,22563d]。

〔発明の目的〕

本発明者は上記公知例における無水酢酸の代りに炭素数の多い無水n-アルキルカルボン酸を使

特開昭61-143374(2)

用すれば、常温で目的とする n -アルキル2-チエニルケトンが高収率で得られることを見出した。

本発明は以上のような知見に基づいてなされたもので n -アルキル2-チエニルケトンを経易に製造する方法を提供することを目的とする。

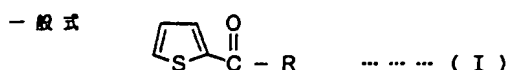
〔発明の構成〕

すなわち本発明は、チオフエンと、



(式中、Rは炭素原子数2～7の直鎖アルキル基を示す)

で表わされる無水 n -アルキルカルボン酸とを、触媒として過塩素酸を用いて反応させ、



(式中、Rは前記と同一意味)

で表わされる化合物を得ることを特徴とする n -アルキル2-チエニルケトンの製造法である。

式(I)の化合物においてRは炭素原子数2～7の直鎖アルキル基であり、特に炭素原子数4～

7が好ましい。

本発明の方法においては、ベンゼン、エーテルなどの有機溶媒中で製造してもよいが、特に無溶媒で行なうのが反応処理工程上好都合である。温度は通常室温あるいはやや上昇した温度で行なうが、いずれにしても外部からの加熱あるいは冷却は必要としない。

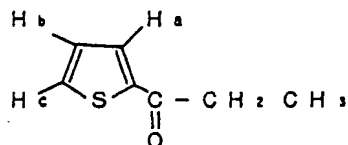
また式(II)の化合物はチオフエンに対し等モル用いるのが好ましい。

〔発明の実施例〕

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

チオフエン42g (0.5モル)と無水プロピオン酸[(C₃H₇CO)₂O]75g (0.5モル)の混合物に攪拌下で60%過塩素酸10滴を室温で滴下して2時間攪拌した。この混合物を水200mlに加え、有機層を分離し、炭酸ナトリウム溶液で中和し、水洗後無水芒硝で乾燥し、反応生成物を減圧下で蒸留して下記の化合物62.5gを得た。収率89.3%。沸点124～125℃/30mmHg。



NMR (δ, CCl₄)

1.20 (t, 3H, -CH₃)

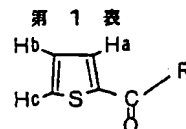
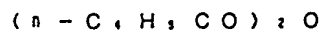
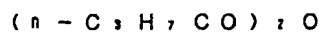
2.88 (q, 2H, -CH₂-)

7.13 (q, 1H, Hb)

7.55～7.61 (m, 2H, HaおよびHc)

実施例2～6

実施例1における無水プロピオン酸[(C₃H₇CO)₂O]の代りに下記の化合物0.5モルを各々用いる以外は同実施例と同様にして第1表に示す化合物を得た。



実施例 番号	R	収率 (%)	沸 点	NMR (δ, CCl ₄)
2	n-C ₃ H ₇	87.6	136～138℃/ 32mmHg	1.00 (t, 3H, -CH ₃) 1.76 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.83 (t, 2H, -CO- CH ₂ -) 7.08 (q, 2H, Hb) 7.48～7.64 (m, 2H, Ha およびHc)
3	n-C ₄ H ₉	85.4	149～151℃/ 28mmHg	0.95 (t, 3H, -CH ₃) 1.22～1.84 (m, 4H, -CH ₂ -) 2.81 (t, 2H, -CO- CH ₂ -) 7.05 (q, 1H, Hb) 7.46～7.61 (m, 2H, Ha およびHc)
4	n-C ₅ H ₁₁	85.2	160～161℃/ 25mmHg	0.92 (t, 3H, -CH ₃) 1.36 (m, 4H, -CH ₂ -) 1.71 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.81 (t, 2H, -CO- CH ₂ -) 7.05 (q, 1H, Hb) 7.46～7.62 (m, 2H, Ha およびHc)

実施例 番号	R	収 率 (%)	沸 点	NMR (δ , CCl ₄)
5	n-C ₆ H ₁₃	83.5	170~172°C/ 30mmHg	0.91 (t, 3H, -CH ₃)
				1.33 (s, 6H, -CH ₂ -)
				1.70 (m, 2H, -CH ₂ -)
				2.81 (t, 2H, -CO- CH ₂ -)
				7.04 (q, 1H, H _b)
6	n-C ₇ H ₁₅	84.3	185~187°C/ 28mmHg	7.46~7.61 (m, 2H, H _a およびH _c)
				0.90 (t, 3H, -CH ₃)
				1.33 (s, 8H, -CH ₂ -)
				1.70 (m, 2H, -CH ₂ -)
				2.81 (t, 2H, -CO- CH ₂ -)
				7.04 (q, 1H, H _b)
				7.45~7.61 (m, 2H, H _a およびH _c)

(以下余白)

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の方法によれば炭素原子数の多いアルカノイル基をチオフェンの2位の位置に有するチオフェン誘導体が無溶媒かつ常温で容易に製造できる。

代理人弁理士 須 山 佐 一